

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 23 日 (23.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/147205 A1

(51) 国际专利分类号:
C22C 1/05 (2006.01) C22C 32/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/081420

(22) 国际申请日: 2019 年 4 月 4 日 (04.04.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910037161.0 2019 年 1 月 15 日 (15.01.2019) CN

(71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(72) 发明人: 肖鹏 (XIAO, Peng); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 方华婵 (FANG, HuaChan); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

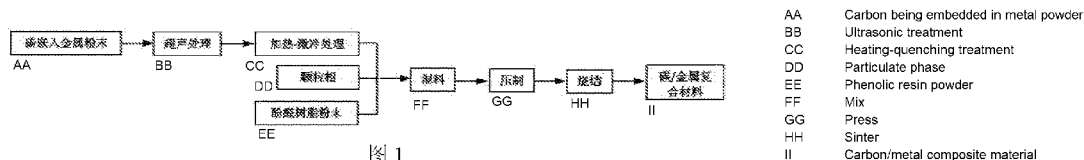
(74) 代理人: 长沙市融智专利事务所 (CHANGSHA RONG ZHI PATENT AGENCY); 中国湖南省长沙市雨花区人民中路 308 号, Hunan 410011 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING METAL MATERIAL OR METAL COMPOSITE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种金属材料或金属复合材料的制备方法



(57) Abstract: A method for preparing a metal material or a metal composite material, which specifically relates to a method for preparing a metal material or a metal composite material by adding phenolic resin powder. The method comprises two solutions. Solution one is: uniformly mixing raw materials, and pressing-sintering to obtain a metal material. The raw materials comprise metal powder and phenolic resin powder. Solution two is: ball milling a reinforcement and a base metal A to obtain metal powder that has the reinforcement embedded on the surface and inner part thereof; performing an ultrasonic treatment on the metal powder embedded with the reinforcement, and combining with a low temperature heating-quenching process to remove reinforced particles on the surface thereof so as to obtain a spare material; mixing the spare material with phenolic resin powder and then pressing-sintering, or mixing the spare material with phenolic resin powder and a particulate phase B and then pressing-sintering to obtain a carbon/metal composite material.

(57) 摘要: 一种金属材料或金属复合材料的制备方法, 具体涉及补入酚醛树脂粉末制备金属材料或金属复合材料的方法。该方法包括两套方案; 方案一为: 将原料混合均匀, 压制-烧结, 得到金属材料; 原料包括金属粉体和酚醛树脂粉末; 方案二为: 将增强体和基体金属 A 球磨得到表面和内部嵌有增强体的金属粉末; 将嵌有增强体的金属粉末进行超声处理结合低温加热-激冷工艺, 去除其表面的增强颗粒, 得到备用料; 将备用料与酚醛树脂粉末混料后压制-烧结, 或, 将备用料与酚醛树脂粉末、颗粒相 B 混料后压制-烧结, 得到碳/金属复合材料。

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种金属材料或金属复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属材料或金属复合材料的制备方法，具体涉及补入酚醛树脂粉末制备金属材料或金属复合材料的方法。

背景技术

[0002] 碳颗粒（碳纤维、石墨等）增强金属基复合材料兼具金属的高导电导热、良好强韧性、耐腐蚀性能和碳纤维的高强韧性、石墨的润滑特性等，被广泛应用于导热材料、导电材料、摩擦材料等领域。

[0003] 近年来，研究人员为提高复合材料的力学性能和高温抗氧化性能，做了大量的研究，主要集中于碳/金属界面润湿性的改进、通过碳的加入，如碳表面镀覆金属、金属中加入其他合金元素降低与碳的界面润湿性，使用人造颗粒、碳纤维来改善材料的抗氧化性能，通过酚醛树脂包覆处理，促进金属氧化物膜层的还原，从而促进金属的烧结扩散。

[0004] 中国发明专利CN104388847B公开了一种碳纤维增强的铜基复合材料的制备方法，包括如下的步骤：步骤一、称取配料进行球磨混合，混合时间为3小时；得到混合料；所述碳纤维表面包覆有镍层；所述石墨粉粒径为50 μm ，并且所述的石墨粉经过化学镀技术处理表面镀有铜层；步骤二、将所述步骤一制备的混合料在700MPa的压力下压制；得到毛坯；步骤三、将所述步骤二制备的毛坯进行二期烧结，得到烧结后的合金块；步骤四、将所述步骤三处理后的合金块进行热处理；得到本发明所述的碳纤维增强的铜基复合材料。本发明制备的铜基复合材料不仅具有优良的自润滑性能，而且耐磨性能和力学性能优异。但是该发明将碳纤维和镍粉、铁粉和铜粉等球磨混合，会对碳纤维造成严重的损伤，同时采用压制和高温烧结的方式制备材料会导致碳纤维分布不均，以及碳纤维和铜会产生明显的界面不相容现象，进一步影响材料性能。

[0005] 中国发明专利CN108441791 A公开了一种碳纤维增强的金属陶瓷复合材料，由碳纤维预制体，界面层，陶瓷基体和金属基体组成，金属为铝合金，镁合金，

铜合金，锡合金中的一种，陶瓷为SiC，该复合材料密度为 $1.8 \sim 3.8\text{g/cm}^3$ ，该专利还公开了制备不同合金陶瓷复合材料的方法。这种复合材料具有制备周期短，密度可调的优点，克服了陶瓷的脆性和低密度，可满足多领域对陶瓷基复合材料的需求。但是该发明采用在碳纤维预制体中先制备陶瓷基体再制备金属基体，虽然保护碳纤维免受金属熔液的损伤，但先驱体浸渍裂解法在制备好界面层的碳纤维预制体中制备陶瓷基体，势必会导致碳纤维收到损伤，且生成的陶瓷界面层脆性大，对性能影响不利。

[0006] 发明人研究发现，脱胶碳纤维或酚醛树脂包覆碳纤维与软性金属球磨，可获得碳颗粒或短碳纤维均匀嵌入的金属粉末。中国发明专利CN108018506A公开了一种短碳纤维改性高摩复合材料，所述短碳纤维改性高摩复合材料其所用原料包括下述组分：树脂包覆-固化处理短碳纤维1~3wt%；纳米氧化物弥散强化铜粉大于等于15wt%；所述纳米氧化物弥散强化铜粉中，纳米氧化物通过原位生成。采用树脂包覆-固化处理短碳纤维与金属铜粉球磨制备预合金粉，再与其他组元粉末混合，通过压制烧结，制备一种短碳纤维改性高摩复合材料。但该方法可能存在的问题，即少量碳纤维裸露于铜颗粒外部，将阻碍铜颗粒间的烧结扩散，导致烧结可能存在的不致密现象。如采用碳表面镀覆过渡性质金属或通过氧化或浸渍-裂解化合形成金属碳化物，都会影响碳颗粒或碳纤维本身的性能。本发明采用本发明采用超声处理结合低温加热-激冷工艺，有效去除金属粉末表面镶嵌的碳，结合酚醛树脂粉末高温裂解时形成的高还原性气氛，在促进金属粉末颗粒间的烧结的同时，有效的保护了碳本身的结构，最大程度发挥了其特性。

发明概述

技术问题

[0007] 为解决现有碳/金属复合材料存在的致密性差、各项性能不理想的技术不足，本发明提供了一种金属材料或金属复合材料的制备方法，旨在制得致密度达99%以上、强度、韧性等性能优异的金属材料或金属复合材料，尤其是提供一种能确保致密度达99%以上、强度、韧性等性能优异的碳/金属复合材料。

问题的解决方案

技术解决方案

[0008] 本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；所述制备方法包括两套方案；

[0009] 方案一为：将原料混合均匀，压制-烧结，得到金属材料；所述原料包括金属粉体和酚醛树脂粉末；

[0010] 方案二为：将增强体和基体金属A球磨得到表面和内部嵌有增强体的金属粉

[0011] 末；将嵌有增强体的金属粉末进行超声处理结合低温加热-激冷工艺，去除其表面的增强颗粒，得到备用料；将备用料与酚醛树脂粉末混料后压制-烧结，或，将备用料与酚醛树脂粉末、颗粒相B混料后压制-烧结，得到碳/金属复合材料。

[0012] 本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；方案一中，所述酚醛树脂

[0013] 粉末的粒径小于等于 $300\mu\text{m}$ ；所述金属粉体和酚醛树脂粉末的质量比为98-99.5：0.5-2。

[0014] 本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；方案二中，所述酚醛树脂

[0015] 粉末的粒径小于等于 $100\mu\text{m}$ 、优选为 $10-80\mu\text{m}$ 。

[0016] 本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；所述增强体选自碳材

[0017] 料、碳化物中的至少一种。

[0018] 采用碳材料可以增强金属基复合材料的性能，但碳材料和金属相往往存在界面阻碍，难于充分发挥碳材料增强效果，预先将碳材料和基底金属复合，得到嵌碳金属粉末，随后再直接压制-烧结或和其他硬质第二相混合-压制-烧结可以提升得到的碳增强金属的性能，但改善程度有限。本发明人通过深入研究，首次发现其主要原因为嵌碳金属粉末表面不可避免地裸露碳材料阻碍了烧结过程的烧结扩散，导致烧结不致密。基于本发明首创性地发现的该技术问题，本发明创新地提出一种通过超声处理结合低温加热-激冷工艺脱除嵌碳金属粉末表面的碳材料，结合混料时加入酚醛树脂粉末，烧结时高温裂解时形成的高还原性气氛，实现烧结时的近全致密，改善烧结得到的复合材料性能的方法。

[0019] 作为优选，本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；所述的碳材料为零维、一维、二维、三维碳材料中的至少一种。进一步优选，所述的碳材料为

颗粒石墨、碳纤维、碳纤维破碎后的碳颗粒的一种或多种按任意比例混合。作为更进一步的优选方案，所述碳材料为脱胶后的短碳纤维；所述脱胶后的短碳纤维的制备方法为：在保护气氛下；将短碳纤维束加热至650~800℃保温处理20~90min；得到脱胶后的短碳纤维。脱胶后的短碳纤维的长度优选为1~5mm；直径优选为6~8 μm。

[0020] 作为优选，本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；所述碳材料为

[0021] 酚醛树脂包覆的碳材料。作为更进一步的优选方案，所述碳材料为酚醛树脂包覆的短碳纤维；所述酚醛树脂包覆的制备方法为：将配取的酚醛树脂溶于有机溶剂中，得到酚醛树脂酒精饱和溶液；然后将短碳纤维经60~80℃酚醛树脂酒精饱和溶液浸渍1~2 h；再在80~150℃下烘干1~3h；得到酚醛树脂包覆的短碳纤维。该短碳纤维优选为脱胶后的短碳纤维。脱胶后的短碳纤维的长度优选为1~5mm；直径优选为6~8 μm。

[0022] 作为优选，本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；所述基体金属

[0023] A的氧化物难用和/或可用H₂、CO中的一种或多种还原性气氛还原；优选地，基体金属A选自所述的所述基体金属A为铝、钛、锆、铜、铁、镍、铬、锰、银中的至少一种；进一步优选为铜、铝、钛、镍中的至少一种。

[0024] 作为优选，本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；所述超声的过程包括如下步骤：

[0025] 1) 将嵌有增强体的金属粉末（包括表面和内部嵌碳金属粉末）加入酒精中获得混合液，超声处理5~60 min，将混合液真空干燥，获得干燥粉体M，将干燥粉体M过400~600目筛，获得筛上物C，所述筛上物C为初级表面增强体去除的金属粉（包括初级表面碳去除的金属粉）；

[0026] 2) 将步骤1所得筛上物C在真空条件下于150~300℃热处理30~60min后，再置于液氮中保温处理5~10min，将处理后的筛上物C加入酒精中获得浆液，超声处理10~30 min，将浆液真空干燥后，获得干燥粉体N，将干燥粉体N过400~600目筛，获得筛上物D，所得筛上物D为仅内部镶嵌有增强体的金属粉末。

[0027] 作为进一步的优选，所述步骤1) 中、步骤2) 中的400~600目筛选自超声波不锈钢振动筛、超细粉分离超声波旋振筛、普通振动筛中的任意一种。

- [0028] 作为进一步的优选，所述步骤1) 中、步骤2) 中真空干燥的温度为60~80℃。
- [0029] 作为优选，所述的溶剂优选为乙醇的水溶液。
- [0030] 作为优选，超声的频率优选为20~50KHz。
- [0031] 作为优选，本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；所述颗粒相B为铁、铬、钨、碳化硅、颗粒状石墨、鳞片状石墨、铁铬合金、氧化铝、碳化硅、碳化钛、硬质陶瓷、碳化钨中的一种或多种按任意比例混合。
- [0032] 作为优选，本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；备用料与酚醛树脂粉末的质量比为20~99.5: 0.5~2。
- [0033] 作为优选，本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；当原料中含有颗粒相B时；备用料、酚醛树脂粉末与颗粒相B的质量比为20~99.5: 0.5~2: 0.5~78。
- [0034] 作为优选，本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；将混料后的混合料冷压成型后得到压坯，再在保护气氛或真空或保护气氛加压条件下烧结，得到碳/金属复合材料；或将混合粉直接热压得到碳/金属复合材料；
- [0035] 冷压成型过程的压制压力为200~600MPa，保压时间为20~30 s；压坯烧结过程的温度为基体金属熔点的 60%~80%，保温时间为0.5~3 h，压力为0~1 MPa；
- [0036] 热压过程的单位压力为200~600MPa，温度为基体金属熔点的 60%~80%，保温保压时间为2~90 min。
- [0037] 作为优选，本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法；所得碳/金属复合材料的致密度大于等于99%。
- [0038] 本发明优选方案中，创新地预先将碳材料球磨嵌入至基底金属中，随后再创新地利用超声处理结合低温加热-激冷工艺去除嵌碳金属粉末裸露于金属外部的碳，从而有效改善其在基底金属中的烧结扩散，明显提升烧结致密性，最后在混料过程中加入酚醛树脂粉末，利用微米和亚微米级的酚醛树脂烧结时高温裂解形成的还原性气氛，实现近全致密的烧结。本发明提供的制备方法，在实现了金属粉末在烧结致密的前提下，获得了高强、高韧、耐高温，且耐磨性良好的金属基复合材料，制备工艺简单，成本低。
- [0039] 本发明中，基体金属A可以为合金领域行业技术人员所能获知的任何可以用来

制备碳增强复合材料的基底金属材料。

[0040] 作为优选，所述基体金属A的氧化物不可用或难以用H₂、CO中的一种或多种还原性气氛还原；该基体金属A例如为铝、钛、锆中的至少一种。

[0041] 和/或，所述基体金属A的氧化物可用H₂、CO中的一种或多种还原性气氛还原；该基体金属A例如为铜、铁、镍、铬、锰、银中的一种。

[0042] 优选地，所述的所述基体金属A为铝、钛、锆、铜、铁、镍、铬、锰、银中的至少一种。

[0043] 本方法特别适用于采用表面预氧化-还原工艺难于脱除嵌碳金属粉末表面碳材料的金属材料。

[0044] 进一步优选，所述的所述基体金属A为铝、钛、锆中的至少一种。

[0045] 作为优选，将碳材料和基底金属A球磨，预先将碳材料嵌入基底金属中，如此可以获得碳材料均匀分布的金属粉末，以改善制得的复合材料的性能；再协同配合本发明创新地超声处理，可以进一步明显改善制得的复合材料的性能。

[0046] 作为优选，嵌碳金属粉末制备过程中，碳材料和基体金属A的体积比为5~95:95~5。控制在该比例下，可以进一步提升制得的复合材料的性能，特别是力学性能、耐磨性能提升明显。

[0047] 本发明创新地采用超声方法脱除嵌碳金属粉末表面残留的碳材料，其不仅能有效脱除表面残留的碳材料，还特别适用于难于通过预氧化-还原处理的基底金属的表面脱碳。

[0048] 将筛上物D或与颗粒相B通过常规的混料以及常规的烧结工艺，制得所述的碳增强金属复合材料。

[0049] 所述颗粒相B为铁、铬、钨、碳化硅、颗粒状石墨、鳞片状石墨、铁铬合金、氧化铝、碳化硅、碳化钛、硬质陶瓷、碳化钨中的一种或多种按任意比例混合。

[0050] 所述颗粒相B的粒径优选为10~400 μ m。

[0051] 作为优选方案，备用料与酚醛树脂粉末的质量比为20~99.5: 0.5~2。

[0052] 作为优选方案，当原料中含有颗粒相B时；备用料、酚醛树脂粉末与颗粒相B的质量比为20~99.5: 0.5~2: 0.5~78。

- [0053] 将混料后的混合料采用根据基底金属的特性,可采用现有方法进行烧结,制得所述的复合材料。
- [0054] 作为优选,将混料后的混合料冷压成型后得到压坯,再在保护气氛或真空或保护气氛加压条件下烧结,得到碳/金属复合材料;或将混合粉直接热压得到碳/金属复合材料。冷压成型过程的温度例如为室温,优选为15~35°C。
- [0055] 冷压成型过程的压制压力为200~600MPa,保压时间为20~30 s;压坯烧结过程的温度为基体金属熔点的 60%~80%,保温时间为0.5~3 h,压力为0~1 MPa。
- [0056] 热压过程的单位压力为200~600MPa,温度为基体金属熔点的 60%~80%,保温保压时间为2~90 min。
- [0057] 当所设计的复合材料为碳/金属复合材料时,其更为优选的制备方法,包括下述步骤:
- [0058] 步骤一
- [0059] 碳嵌入的金属粉末的超声处理;
- [0060] 所述碳嵌入的金属粉末(嵌碳金属粉末)的超声处理工艺为:
- [0061] 将表面和内部嵌碳金属粉末(嵌碳金属粉末)加入酒精中获得混合液,超声处理10~30 min,将混合液真空干燥,获得干燥粉体M,将干燥粉体M过400~600目筛,获得筛上物C,所述筛上物C为初级表面碳去除的金属粉;
- [0062] 再将所得筛上物C在真空条件下于150~300°C热处理30~60min后,再置于液氮中保温处理5~10min,将处理后的筛上物C加入酒精中获得浆液,超声处理10~30 min,将浆液真空干燥后,获得干燥粉体N,将干燥粉体N过400~600目筛,获得筛上物D,所得筛上物D为仅内部镶嵌于碳的金属粉末。
- [0063] 步骤二
- [0064] 按设计组分配步骤一得到的超声处理后的嵌碳金属粉末、酚醛树脂粉末和颗粒相B组分粉末,混合均匀后,得到混合粉末;
- [0065] 步骤三
- [0066] 将步骤二得到的混合粉压制冷成型得到压坯,再在保护气氛、真空、保护气氛加压的一种条件下烧结,得到碳/金属复合材料;或是将混合粉直接热压得到碳/金属复合材料。

- [0067] 当所设计的复合材料为碳/金属复合材料时，步骤二中，混料时，通过V型混料机搅拌至均匀；V型混料机的搅拌速度为45-120r/min，混合时间2~8 h。
- [0068] 当所设计的复合材料为碳/金属复合材料时，步骤四中，所述冷压的压制压力为200~600MPa，保压时间为20~30 s；
- [0069] 当所设计的复合材料为碳/金属复合材料时，所述烧结温度为基体金属熔点的60%~80%，保温时间为0.5~3 h，压力为0~1 MPa；
- [0070] 当所设计的复合材料为碳/金属复合材料时，所述热压的压力为200~600MPa，热压温度为基体金属熔点的60%~80%，保温保压时间为2~90 min。
- [0071] 本发明一种金属材料或金属复合材料的制备方法，所得金属材料或金属复合材料的致密度大于等于99%。优化后可以达到99.8%。
- [0072] 本发明首次尝试了，采用增强体（包括碳）增强金属粉末替代金属粉末为原料，结合超声处理结合低温加热-激冷工艺，以及混料时加入酚醛树脂粉末，经压制-烧结即可得到高性能的金属材料或金属复合材料（包括碳/金属复合材料）。
- [0073] 本发明原理和优势：
- [0074] 原料选择而言，以碳增强金属粉末替代金属粉，显著提高了碳在基体中的分散。碳种类包括人造石墨、颗粒状石墨、碳纤维、碳纤维破碎的碳颗粒等等，传统混料过程中，碳易自发团聚，导致在基体中的分布及其不均匀，从而降低了材料的力学和摩擦磨损性能。若碳能通过球磨等工艺预先形成碳增强金属粉原料加入，将明显提高碳在基体中的分散程度，使得整体性能的显著提高。
- [0075] 表面去碳工艺的选择。粉末的烧结致密，主要依靠颗粒间的原子扩散进行，金属颗粒表面的氧化膜和异质相将成为烧结的阻碍界面，降低粉末颗粒间的烧结致密化。虽然以碳颗粒增强金属粉末替代金属粉可实现碳在基体中的均匀分散，但在金属粉外部裸露的碳也阻碍了金属颗粒之间的烧结扩散。虽然有氧环境下氧化可去除表面碳，但同样会造成金属的氧化，如铝粉形成的氧化铝就无法被氢气还原，也很难被CO还原，针对这一类金属粉，则不能采用氧化表面去碳和还原的工艺，因此选择超声处理结合低温加热-激冷工艺，可去除金属粉表面的碳，利于粉末后续的压制烧结。
- [0076] 混料时酚醛树脂粉末的加入。发明人在中国发明专利CN108018506A中提出酚

醛树脂与酒精混合形成的饱和溶液，用来浸渍石墨、碳纤维等物质，能有效去除其表面的官能团，且润湿速度特别快，通过低温固化后形成的树脂包覆层修饰了石墨表面，保护了碳纤维结构。但固化后的包覆层厚度达到几百微米甚至几毫米，虽然烧结时高温会裂解生成气体，但裂解残留的碳尺寸较粗（达到亚微米级），导致材料孔隙度提高。为此，本专利提出以酚醛树脂粉末替代酚醛树脂饱和溶液，通过在混料时加入微米或亚微米级酚醛树脂粉末，使其在混合料中均匀分布，压制后高温烧结时，该粉末在材料中均匀裂解且释放 H_2 、 CO 等还原性气体，有效还原金属表面氧化膜，促进金属烧结，此外，酚醛树脂粉末裂解残留的碳为活性炭，呈多孔状，很薄，极易与 H_2 反应生成还原性的 CH_4 气体。此时，加入的酚醛树脂粉末大部分裂解成气体，同时其余部分分解成纳米级别厚的碳膜；利用碳、金属原子的扩散，当碳膜较薄时，形成金属原子贯穿碳膜的铆接结构；从而为实现金属近全致密烧结提供必要条件。

[0077] 该制备工艺简单，成本低，仅通过超声处理结合低温加热-激冷工艺，结合混料时酚醛树脂粉末的加入，实现了以碳增强金属粉为原料的复合材料的制备。

[0078] 碳增强金属粉的形貌如图2所示。直接以碳增强金属粉为原料，不做任何处理制备的复合材料如图3所示。将碳增强金属粉进行超声处理和干燥处理，制备的复合材料如图4所示。由图2可知，碳增强金属粉的表面有大量碳的裸露，这将阻碍于后续烧结的进行。由图3可知，直接以碳增强金属粉为原料，不做任何处理，经混料-压制-烧结的复合材料中由于碳界面的阻碍，导致存在大量孔隙。由图4可知，采用超声处理结合低温加热-激冷工艺，实现了金属颗粒间的烧结致密，获得了致密度达到99%以上的金属基复合材料，所得复合材料性能优良且均匀，具有良好的市场前景。

发明的有益效果

有益效果

对附图的简要说明

附图说明

[0079] 附图1为本发明提供的碳/金属复合材料的制备流程图；

[0080] 附图2为碳增强铜粉末SEM形貌；

[0081] 附图3为对比例1直接以碳增强铜粉为原料，不做任何处理制备的复合材料；

[0082] 附图4为实施例1将碳增强铜粉超声处理-干燥后，再通过与酚醛树脂粉末混料，最后压制-烧结制备的铜基复合材料。

[0083] 从图1中可以看出本发明设计的碳/金属复合材料的制备流程，具体为：首先，碳增强金属粉末表面超声处理结合低温加热-激冷去碳，之后再与酚醛树脂粉末、硬质颗粒相等进行常规混料，最后压制-烧结处理，获得碳/金属复合材料。

[0084] 由图2和图3可知，碳增强金属粉的表面有大量碳的裸露，直接以其为原料，不做任何处理，无法实现金属粉末颗粒间的烧结致密化。

[0085] 由图4可知，采用超声处理结合低温加热-激冷工艺实现了金属颗粒间的烧结致密，结合混料时酚醛树脂粉末的加入，获得了低孔隙度的金属基复合材料。

发明实施例

本发明的实施方式

[0086] 下面结合本发明的附图，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明所记载技术方案中的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明的保护范围。

[0087]

[0088] 对比例1

[0089] 本对比例1其他条件与实施例1相同，区别在于球磨制备的颗粒石墨嵌入铜粉直接进行室温压制-氢气加压烧结，其工艺与实施例1相同，而不进行超声处理和低温-激冷处理。制备的铜基复合材料孔隙度高达14%，且金属颗粒间未扩散烧结，抗弯强度为350MPa。

[0090] 对比例2

[0091] 本对比例2以颗粒石墨与电解铜粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解铜粉的粒径为150 μm ，颗粒石墨的粒径为30 μm ；电解铜粉与颗粒石墨的体积比为5: 1，球磨转速为280r/min，球磨时间为8 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），颗粒石墨与电解铜粉的质量之和与球磨球的质量比

为1:6。

[0092] 球磨完后，将嵌入颗粒石墨的铜粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为35KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60℃真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数400目，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉未经150℃真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20 min，最后将超声后的溶液在60℃真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部镶嵌颗粒石墨的铜粉。

[0093] 将仅内部镶嵌颗粒石墨的铜粉直接在室温下进行冷压，压制压力为450MPa，保压时间为20s，制备的铜基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在960℃烧结2h，压力为0.85 MPa，炉子的升温速率与降温速率均为10~15℃/min，得到对比例2样件。铜基复合材料的致密度为98%，抗弯强度为450MPa。

[0094] 对比例3

[0095] 本对比例3以颗粒石墨与电解铜粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解铜粉的粒径为150 μm，颗粒石墨的粒径为30 μm；电解铜粉与颗粒石墨的体积比为5: 1，球磨转速为280r/min，球磨时间为8 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），颗粒石墨与电解铜粉的质量之和与球磨球的质量比为1:6。

[0096] 球磨完后，将嵌入颗粒石墨的铜粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为35KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60℃真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数400目，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉未经150℃真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20 min，最后将超声后的溶液在60℃真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部镶嵌颗粒石墨的铜粉。

[0097] 将仅内部镶嵌颗粒石墨的铜粉浸渍于酚醛树脂酒精饱和溶液中2 h，再在100℃下烘干2

h，破碎后直接在室温下进行冷压，压制压力为450MPa，保压时间为20s，制备的铜基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在960℃烧结2h，压力为0.85

MPa，炉子的升温速率与降温速率均为10~15°C/min，得到对比例3样件。铜基复合材料的致密度为96%，抗弯强度为375MPa。

[0098] 对比例4

[0099] 本对比例4其他条件与实施例1相同，区别在于混料时，加入的酚醛树脂粉末的粒度为1~2mm，其工艺与实施例1相同，。制备的铜基复合材料孔隙度高达15%，且金属颗粒间未扩散烧结，抗弯强度为333MPa。

[0100] 实施例1

[0101] 本实施例1以颗粒石墨与电解铜粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解铜粉的粒径为150 μm，颗粒石墨的粒径为30 μm；电解铜粉与颗粒石墨的体积比为5: 1，球磨转速为280r/min，球磨时间为8 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），颗粒石墨与电解铜粉的质量之和与球磨球的质量比为1:6。

[0102] 球磨完后，将嵌入颗粒石墨的铜粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为35KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60°C真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数400目，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉未经150°C真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20 min，最后将超声后的溶液在60°C真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部镶嵌颗粒石墨的铜粉。

[0103] 将仅内部镶嵌颗粒石墨的铜粉与酚醛树脂粉末按质量比99:1，酚醛树脂粉末的粒度为100 μm，在V型混料机混合，得到混合粉。再将混合粉在室温下进行冷压，压制压力为450MPa，保压时间为20s，制备的铜基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在960 °C烧结2h，炉子的升温速率与降温速率均为10~15°C/min，压力为0.85MPa，得到实施例1样件，制备的铜基复合材料形貌如图4所示。铜基复合材料的致密度为99.5%，抗弯强度为500MPa。

[0104]

[0105] 对比例5

[0106] 本对比例5其他条件与实施例2相同，区别在于球磨制备的碳颗粒嵌入铜粉直接

进行室温压制-氢气烧结，其工艺与实施例2相同，而不进行超声处理和低温-激冷处理。制备的铜基复合材料形貌如图3所示，孔隙度高达10%，且金属颗粒间未扩散烧结，抗弯强度为380MPa。

[0107] 对比例6

[0108] 本对比例5以市售短碳纤维为对象，短碳纤维的直径为7 μ m、长度1 mm。在真空条件下，700 $^{\circ}$ C保温60 min，进行脱胶处理；然后与电解铜粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解铜粉的粒径为150 μ m；电解铜粉与脱胶短碳纤维的体积比为3: 1，球磨转速为250r/min，球磨时间为6 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与电解铜粉的质量之和与球磨球的质量比为1:6。制备的碳颗粒嵌入铜粉的SEM形貌如图2所示。

[0109] 球磨完后，将嵌入超细碳粉的铜粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为25KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60 $^{\circ}$ C真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数400目，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉未经150 $^{\circ}$ C真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20 min，最后将超声后的溶液在60 $^{\circ}$ C真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部镶嵌超细碳的铜粉。

[0110] 将仅内部镶嵌超细碳的铜粉直接在室温下进行冷压，压制压力为450MPa，保压时间为20s，制备的铜基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在950 $^{\circ}$ C烧结2h，炉子的升温速率与降温速率均为10~15 $^{\circ}$ C/min，压力为0.9 MPa，得到对比例6样件，铜基复合材料的致密度为99%，抗弯强度为480MPa。

[0111] 实施例2

[0112] 本实施例2以市售短碳纤维为对象，短碳纤维的直径为7 μ m、长度1 mm。在真空条件下，700 $^{\circ}$ C保温60 min，进行脱胶处理；然后与电解铜粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解铜粉的粒径为150 μ m；电解铜粉与脱胶短碳纤维的体积比为3: 1，球磨转速为250r/min，球磨时间为6 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与电解铜粉的质量之和与球磨球

的质量比为1:6。制备的碳颗粒嵌入铜粉的SEM形貌如图2所示。

- [0113] 球磨完后，将嵌入超细碳粉的铜粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为25KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60℃真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数400目，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉未经150℃真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20 min，最后将超声后的溶液在60℃真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部镶嵌超细碳的铜粉。
- [0114] 将仅内部超细碳的铜粉与酚醛树脂粉末按质量比99:1，，酚醛树脂粉末的粒度为200 μm，在V型混料机混合，得到混合粉。再将混合粉在室温下进行冷压，压制压力为450MPa，保压时间为20s，制备的铜基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在950℃烧结2h，压力为0.9 MPa，炉子的升温速率与降温速率均为10~15℃/min，得到实施例2样件，铜基复合材料的致密度为99.8%，抗弯强度为510MPa。
- [0115] 对比例7
- [0116] 本对比例7其他条件与实施例3相同，区别在于球磨制备的碳纤维嵌入镍粉直接进行室温压制-氢气烧结，其工艺与实施例3相同，而不进行超声处理和低温-激冷处理。制备的镍基复合材料的孔隙度高达10%，抗拉强度为750MPa。
- [0117] 对比例8
- [0118] 本对比例8以市售短碳纤维为对象，短碳纤维的直径为8μm，长度2mm。将配取的酚醛树脂溶于有机溶剂中，得到酚醛树脂酒精饱和溶液；然后将短碳纤维经80℃酚醛树脂酒精饱和溶液浸渍2 h；再在120℃下烘干2 h。然后与电解镍粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解镍粉的粒径为150 μm；电解镍粉与脱胶短碳纤维的体积比为4: 1，球磨转速为300r/min，球磨时间为3 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），酚醛树脂包覆的短纤维与电解镍粉的质量之和与球磨球的质量比为1:6。
- [0119] 球磨完后，将制备的内部和表面嵌入短碳纤维的镍粉与酒精混合，外加超声处理100

min（超声频率为30KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60℃真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数400目，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉未经180℃真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20 min，最后将超声后的溶液在60℃真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部嵌入碳纤维的镍粉。

[0120] 将仅内部嵌入碳纤维的镍粉直接在室温下进行冷压，压制压力为500 MPa，保压时间为20s，制备的镍基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在1000℃烧结2h，压力为0.8 MPa，炉子的升温速率与降温速率均为10~15℃/min，得到对比例8样件。镍基复合材料的致密度为98.5%，抗拉强度为1250MPa。

[0121] 对比例9

[0122] 本对比例9以市售短碳纤维为对象，短碳纤维的直径为8μm，长度2mm。将配取的酚醛树脂溶于有机溶剂中，得到酚醛树脂酒精饱和溶液；然后将短碳纤维经80℃酚醛树脂酒精饱和溶液浸渍2 h；再在120℃下烘干2 h。然后与电解镍粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解镍粉的粒径为150 μm；电解镍粉与脱胶短碳纤维的体积比为4: 1，球磨转速为300r/min，球磨时间为3 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），酚醛树脂包覆的短纤维与电解镍粉的质量之和与球磨球的质量比为1:6。

[0123] 球磨完后，将制备的内部和表面嵌入短碳纤维的镍粉与酒精混合，外加超声处理100

min（超声频率为30KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60℃真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数400目，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉未经180℃真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20 min，最后将超声后的溶液在60℃真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部嵌入碳纤维的镍粉。

[0124] 将仅内部镶嵌颗粒石墨的铜粉浸渍于酚醛树脂酒精饱和溶液中2 h，再在100℃

下烘干2 h，破碎后直接在室温下进行冷压，压制压力为500 MPa，保压时间为20s，制备的镍基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在1000 °C烧结2h，压力为0.8 MPa，炉子的升温速率与降温速率均为10~15°C/min，得到对比例9样件。镍基复合材料的致密度为96.8%，抗拉强度为1140MPa。

[0125] 实施例3

[0126] 本实施例3以市售短碳纤维为对象，短碳纤维的直径为8 μ m，长度2mm。将配取的酚醛树脂溶于有机溶剂中，得到酚醛树脂酒精饱和溶液；然后将短碳纤维经80°C酚醛树脂酒精饱和溶液浸渍2 h；再在120°C下烘干2 h。然后与电解镍粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解镍粉的粒径为150 μ m；电解镍粉与脱胶短碳纤维的体积比为4: 1，球磨转速为300r/min，球磨时间为3 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），酚醛树脂包覆的短纤维与电解镍粉的质量之和与球磨球的质量比为1:6。

[0127] 球磨完后，将制备的内部和表面嵌入短碳纤维的镍粉与酒精混合，外加超声处理100 min（超声频率为30KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60°C真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数400目，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉未经180°C真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20 min，最后将超声后的溶液在60°C真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部嵌入碳纤维的镍粉。

[0128] 将仅内部嵌入碳纤维的镍粉与酚醛树脂粉末按质量比99:1，酚醛树脂粉末的粒度为200 μ m，在V型混料机混合，得到混合粉。再将混合粉在室温下进行冷压，压制压力为500 MPa，保压时间为20s，制备的镍基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在1000 °C烧结2h，压力为0.8 MPa，炉子的升温速率与降温速率均为10~15°C/min，得到实施例3样件。镍基复合材料的致密度为99.2%，抗拉强度为1310MPa。

[0129] 对比例10

- [0130] 本对比例10其他条件与实施例4相同，区别在于球磨制备的碳纤维嵌入铝粉与碳化硅2%配料后，在V型混料机混合，得到混合粉。其将所得混合粉在490℃、氮气气氛保护下进行热压，压制压力为500 MPa，热压时间为0.5h，得到铝基复合材料，致密度仅为92%，抗弯强度为700MPa。
- [0131] 对比例11
- [0132] 本对比例11中所制备的铝基复合材料，以质量百分比计包括下述组分：
- [0133] 碳化硅2%，余量为短碳纤维嵌入铝合金粉。碳化硅的粒径为90 μ m，短碳纤维嵌入铝合金粉的粒径为100 μ m。短碳纤维的直径为8 μ m，长度2mm。
- [0134] 将配取的酚醛树脂溶于有机溶剂中，得到酚醛树脂酒精饱和溶液；然后将短碳纤维经80℃酚醛树脂酒精饱和溶液浸渍2 h；再在120℃下烘干2 h。再将固化的酚醛树脂碳纤维和粒径150 μ m的雾化Al-9.6wt%Zn-2.5wt%Mg-2.2wt%Cu-0.16wt%Zr合金粉进行球磨，碳纤维体积百分比计8%，铝合金粉加入体积百分比计92%，球磨转速为300r/min，球磨时间2 h，球料比为6:1，球磨球为不锈钢球和硬质合金球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1）。
- [0135] 球磨完后，将制备的内部和表面嵌入碳纤维的铝粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为28KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60℃真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉末经200℃真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20min，最后将超声后的溶液在60℃真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部嵌入碳纤维的铝粉。
- [0136] 将仅内部残留碳纤维的铝合金粉的粒径为180 μ m，按质量百分比仅内部残留碳纤维的铝合金粉98.0%，碳化硅2%配取粉末，在V型混料机混合，得到混合粉料。其将所得混合粉料在490℃、氮气气氛保护下进行热压，压制压力为500 MPa，热压时间为0.5h，得到铝基复合材料，致密度为99%，抗弯强度为860MPa。
- [0137] 实施例4
- [0138] 本实施例4中所制备的铝基复合材料，以质量百分比计包括下述组分：
- [0139] 碳化硅2%，余量为短碳纤维嵌入铝合金粉。碳化硅的粒径为90 μ m，短碳纤维

嵌入铝合金粉的粒径为100 μm 。短碳纤维的直径为8 μm ，长度2mm。

- [0141] 将配取的酚醛树脂溶于有机溶剂中，得到酚醛树脂酒精饱和溶液；然后将短碳纤维经80 $^{\circ}\text{C}$ 酚醛树脂酒精饱和溶液浸渍2 h；再在120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干2 h。再将固化的酚醛树脂碳纤维和粒径150微米的雾化Al-9.6wt%Zn-2.5wt%Mg-2.2wt%Cu-0.16wt%Zr合金粉进行球磨，碳纤维体积百分比计8%，铝合金粉加入体积百分比计92%，球磨转速为300r/min，球磨时间10 h，球料比为6:1，球磨球为不锈钢球和硬质合金球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1）。
- [0142] 球磨完后，将制备的内部和表面嵌入碳纤维的铝粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为28KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉末经200 $^{\circ}\text{C}$ 真空保温30min后，直接置于液氮中保温2min，之后与酒精混合，外加超声处理20min，最后将超声后的溶液在60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部嵌入碳纤维的铝粉。
- [0143] 将仅内部嵌入碳纤维的铝合金粉（粒度为180 μm ）与酚醛树脂粉末（粒度为250 μm ）、碳化硅按质量比96.5: 1.5: 2配料，在V型混料机混合，得到混合料。其混合料在490 $^{\circ}\text{C}$ 、氮气气氛保护下进行热压，压制压力为500 MPa，热压时间为0.5h，得到铝基复合材料，致密度为99.5%，抗弯强度为882MPa。
- [0144] 对比例12
- [0145] 本对比例12其他条件与实施例5相同，区别在于球磨制备的超细碳嵌入铁粉直接进行室温压制-真空加压烧结，其工艺与实施例5相同，而不进行超声处理和低温-激冷处理。制备的铁基复合材料的孔隙度高达12%，抗拉强度为610MPa。
- [0146] 对比例13
- [0147] 本对比例13采用市售、700 $^{\circ}\text{C}$ 脱胶处理60 min的短碳纤维和粒径为120微米的还原铁粉为球磨原料，碳纤维体积百分比计8%，还原铁粉加入体积百分比计92%，短碳纤维的直径为6 μm ，长度2mm，将两者加入到球磨设备中进行高能球磨，转速为250r/min，球磨时间为6 h，球料比为6:1，球磨球为不锈钢球和硬质合金球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、

9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1)。

[0149] 球磨完后，将制备的内部和表面嵌入超细碳的铁粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为28KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60℃真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉末经200℃真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20 min，最后将超声后的溶液在60℃真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部嵌入超细碳的铁粉。

[0150] 将仅内部嵌入超细碳的铁粉直接在室温下进行冷压，压制压力为550 MPa，保压时间为20 s，制备的铁合金压坯在真空保护下加压烧结，在1050℃烧结2 h，压力为0.3 MPa，炉子的升温速率与降温速率均为10~15℃/min，得到铁基复合材料，致密度为98.5%，抗拉强度为750MPa。

[0151] 实施例5

[0152] 本实施例5采用市售、700℃脱胶处理60 min的短碳纤维和粒径为120微米的还原铁粉为球磨原料，碳纤维体积百分比计8%，还原铁粉加入体积百分比计92%，短碳纤维的直径为6 μm，长度2mm，将两者加入到球磨设备中进行高能球磨，转速为250r/min，球磨时间为6 h，球料比为6:1，球磨球为不锈钢球和硬质合金球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1）。

[0153] 球磨完后，将制备的内部和表面嵌入超细碳的铁粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为28KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60℃真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉末经200℃真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20 min，最后将超声后的溶液在60℃真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部嵌入超细碳的铁粉。

[0154] 将仅内部嵌入超细碳的铁粉与酚醛树脂粉末按质量比98: 2配料，酚醛树脂粉末粒度为150μm，在V型混料机混合，得到混合粉。将所得混合粉在室温下进行冷压，压制压力为550 MPa，保压时间为20 s，制备的铁合金压坯在真空保护下加压烧结，在1050℃烧结2 h，压力为0.3

MPa，炉子的升温速率与降温速率均为10~15 °C/min，得到铁基复合材料，致密度为99.5%，抗拉强度为860MPa。

[0155] 对比例14

[0156] 本对比例14其他条件与实施例6相同，区别在于球磨制备的超细碳嵌入钛粉直接进行室温压制-真空烧结，其工艺与实施例6相同，而不进行超声处理和低温-激冷处理。制备的钛基复合材料的孔隙度高达11%，抗拉强度为950MPa。

[0157] 对比例15

[0158] 本对比例15采用市售、800°C脱胶处理30min的短碳纤维和粒径为50微米的钛合金粉（Ti-6wt%Al-2.8wt%Sn-3.5wt%Zr-0.75wt%Nb-0.35wt%Si）为球磨原料（钛合金粉末和脱胶后短碳纤维的体积比为5: 1）。短碳纤维的直径为6μm，长度2mm，将两者加入到球磨设备中高能球磨，转速为250r/min，球磨时间为12h，球磨球为硬质合金球，球径为3mm~9mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与钛合金粉末的质量之和与球磨球的质量比为1:8。

[0159] 球磨完后，将制备的内部和表面嵌入超细碳的钛合金粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为28KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60°C真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉末经400°C真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20min，最后将超声后的溶液在60°C真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部嵌入超细碳的钛合金粉。

[0160] 将仅内部残留超细碳的钛合金粉在室温下进行冷压，压制压力为400 MPa，保压时间为20s，制备的钛基复合材料压坯在真空下烧结，在1350 °C烧结2 h，炉子的升温速率与降温速率均为15°C/min，得到钛基复合材料，致密度为98%，抗拉强度为1240MPa。

[0161] 实施例6

[0162] 本实施例6采用市售、800°C脱胶处理30min的短碳纤维和粒径为50μm的钛合金粉（Ti-6wt%Al-2.8wt%Sn-3.5wt%Zr-0.75wt%Nb-0.35wt%Si）为球磨原料（钛合金粉末和脱胶后短碳纤维的体积比为5: 1）。短碳纤维的直径为6μm，长度2mm

，将两者加入到球磨设备中高能球磨，转速为250r/min，球磨时间为12h，球磨球为硬质合金球，球径为3mm~9mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与钛合金粉末的质量之和与球磨球的质量比为1:8。

[0163] 球磨完后，将制备的内部和表面嵌入超细碳的钛合金粉与酒精混合，外加超声处理120 min（超声频率为28KHz），维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60℃真空干燥后，超声波旋振筛进行筛分，保留筛上物即初级表面碳去除的金属粉。再将粉末经400℃真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，之后与酒精混合，外加超声处理20min，最后将超声后的溶液在60℃真空干燥后，通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，得到仅内部嵌入超细碳的钛合金粉。

[0164] 将仅内部嵌入超细碳的钛合金与酚醛树脂粉末按质量比98:2配料，酚醛树脂粉末粒度为150 μ m，在V型混料机混合，得到混合粉。将所得混合粉在室温下进行冷压，压制压力为400 MPa，保压时间为20s，制备的钛基复合材料压坯在真空下烧结，在1350℃烧结2 h，炉子的升温速率与降温速率均为15℃/min，得到钛基复合材料，致密度为98.8%，抗拉强度为1365MPa。

[0165] 实施例7

[0166] 本实施例7的将仅内部嵌入超细碳的铁粉的制备工艺以及混料、压制工艺与实施例5相同，区别在于烧结工艺不同。烧结工艺为压坯在真空保护下加压烧结，在750℃烧结2 h，再升温至1100℃烧结2 h，炉子的升温速率与降温速率均为10~15℃/min，压力为0.5 MPa，得到超细碳化铁颗粒增强铁合金，致密度为99.2%，抗拉强度为865MPa。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种金属材料或金属复合材料的制备方法；其特征在于：所述制备方法包括两套方案；
- 方案一为：将原料混合均匀，压制-烧结，得到金属材料；所述原料包括金属粉体和酚醛树脂粉末；
- 方案二为：将增强体和基体金属A球磨得到表面和内部嵌有增强体的金属粉末；将嵌有增强体的金属粉末进行超声处理结合低温加热-激冷工艺，去除其表面的增强颗粒，得到备用料；将备用料与酚醛树脂粉末混料后压制-烧结，或，将备用料与酚醛树脂粉末、颗粒相B混料后压制-烧结，得到碳/金属复合材料。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的一种金属材料或金属复合材料的制备方法；其特征在于：方案一中，所述酚醛树脂粉末的粒径小于等于300 μm ；所述金属粉体和酚醛树脂粉末的质量比为98-99.5：0.5-2。
- [权利要求 3] 如权利要求 1一种金属材料或金属复合材料的制备方法，其特征在于：所述增强体选自碳材料、碳化物中的至少一种。
- [权利要求 4] 如权利要求 3一种金属材料或金属复合材料的制备方法，其特征在于：所述碳材料为零维、一维、二维、三维碳材料中的至少一种；优选为颗粒石墨、碳纤维、碳纤维破碎后的碳颗粒的一种或多种按任意比例混合。
- [权利要求 5] 如权利要求 4所述的一种金属材料或金属复合材料的制备方法，其特征在于：所述碳材料为脱胶后的短碳纤维；所述脱胶后短碳纤维的制备方法为：在保护气氛下；将短碳纤维束加热至650~800 $^{\circ}\text{C}$ 保温处理20~90min；得到脱胶后的短碳纤维。
- [权利要求 6] 如权利要求4所述的一种金属材料或金属复合材料的制备方法，其特征在于：所述碳材料为酚醛树脂包覆的碳材料。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的一种金属材料或金属复合材料的制备方法，其特征在于：所述基体金属A的氧化物难用和/或可用H₂、CO中的一种或多种还原性气氛还原；优选地，基体金属A选自所述的所述基体金

属A为铝、钛、锆、铜、铁、镍、铬、锰、银中的至少一种；进一步优选为铜、铝、钛、镍中的至少一种。

[权利要求 8]

根据权利要求1所述的一种金属材料或金属复合材料的制备方法，其特征在于：

所述超声的过程包括如下步骤：

- 1) 将嵌有增强体的金属粉末加入酒精中获得混合液，超声处理5 min~60 min，将混合液真空干燥，获得干燥粉体M，将干燥粉体M过400~600目筛，获得筛上物C，所述筛上物C为初级表面增增强体去除的金属粉；
- 2) 将步骤1所得筛上物C在真空条件下于150~300°C热处理30min~60min后，再置于液氮中保温处理5~10min，将处理后的筛上物C加入酒精中获得浆液，超声处理10 min~30 min，将浆液真空干燥后，获得干燥粉体N，将干燥粉体N过400~600目筛，获得筛上物D，所得筛上物D为仅内部镶嵌有增强体的金属粉末。

[权利要求 9]

如权利要求1所述的一种金属材料或金属复合材料的制备方法，其特征在于：所述颗粒相B为铁、铬、钨、碳化硅、颗粒状石墨、鳞片状石墨、铁铬合金、氧化铝、碳化硅、碳化钛、硬质陶瓷、碳化钨中的一种或多种按任意比例混合。

[权利要求 10]

如权利要求1~9任一项所述的一种金属材料或金属复合材料的制备方法，其特征在于：备用料与酚醛树脂粉末的质量比为20~99：0.5~2。

[权利要求 11]

如权利要求1~9任一项所述的一种金属材料或金属复合材料的制备方法，其特征在于：当原料中含有颗粒相B时；备用料、酚醛树脂粉末与颗粒相B的质量比为20~99.5：0.5~2：0.5~78。

[权利要求 12]

如权利要求1~9任一项所述所述的一种金属材料或金属复合材料的制备方法，其特征在于：

将混料后的混合料冷压成型后得到压坯，再在保护气氛或真空或保护气氛加压条件下烧结，得到碳/金属复合材料；或将混合粉直接热压

得到碳/金属复合材料;

冷压成型过程的压制压力为200~600MPa, 保压时间为20~30 s; 压坯

烧结过程的温度为基体金属熔点的 60%~80%, 保温时间为0.5~3 h,

压力为0~1 MPa;

热压过程的单位压力为200~600MPa, 温度为基体金属熔点的

60%~80%, 保温保压时间为2 ~ 90 min。

[权利要求 13]

如权利要求1-9任意一项所述的一种金属材料或金属复合材料的制备方法, 其特征在于: 所得碳/金属复合材料的致密度大于等于99%。

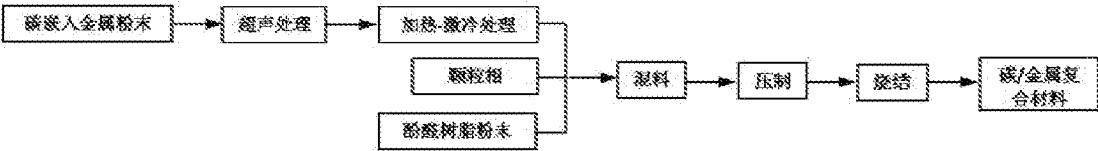


图 1

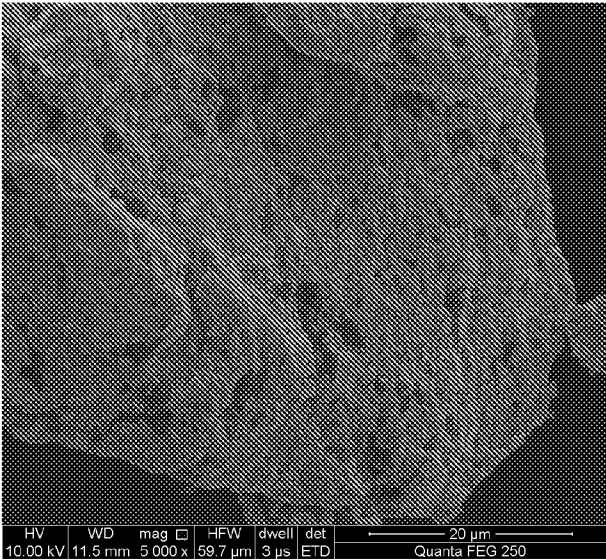


图 2

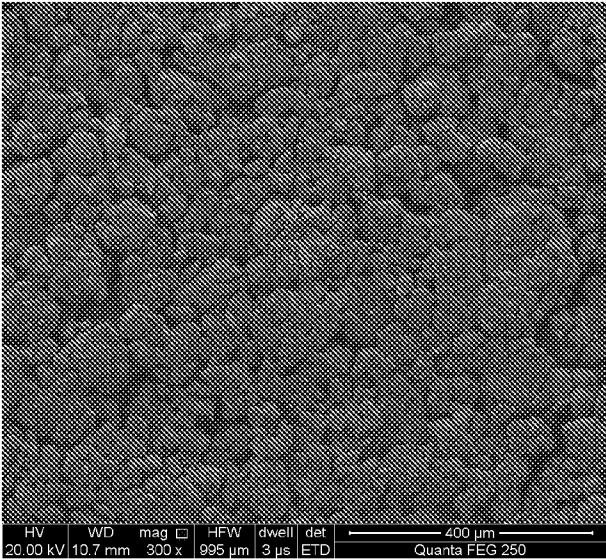


图 3

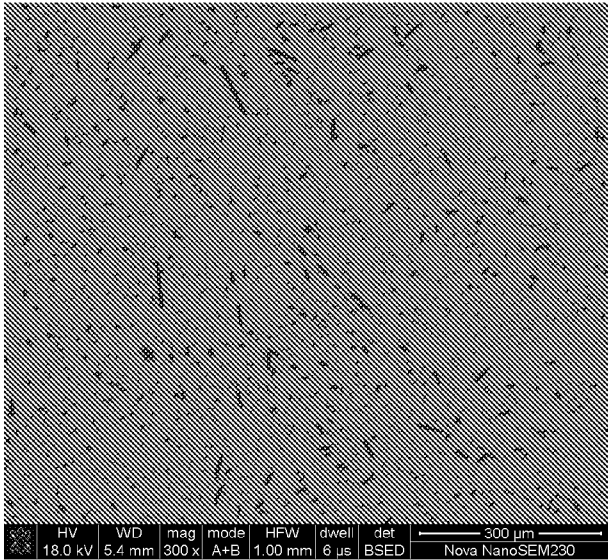


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/081420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 1/05(2006.01)i; C22C 32/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 1, C22C 32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, CNABS, CNKI: 基体金属, 增强, 颗粒, 纤维, 树脂, 酚醛, 压制, 烧结, based metal, reinforce+, particle, fibre, resin, phenolic aldehyde, press+, sinter+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109022869 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 18 December 2018 (2018-12-18) claims 1-3, 7 and 9	1-13
A	CN 105689702 A (HENAN POLYTECHNIC UNIVERSITY) 22 June 2016 (2016-06-22) entire document	1-13
A	CN 105778406 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 20 July 2016 (2016-07-20) entire document	1-13
A	WO 2016090755 A1 (FUDA ALLOY MATERIALS CO., LTD.) 16 June 2016 (2016-06-16) entire document	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 2019

Date of mailing of the international search report

08 October 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/081420

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109022869	A	18 December 2018	None			
CN	105689702	A	22 June 2016	CN	105689702	B	21 September 2018
CN	105778406	A	20 July 2016	CN	105778406	B	10 July 2018
WO	2016090755	A1	16 June 2016	CN	105728713	A	06 July 2016
				JP	6100978	B1	22 March 2017
				JP	2017509784	A	06 April 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/081420

A. 主题的分类

C22C 1/05 (2006.01) i; C22C 32/00 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C22C 1, C22C 32

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EP0DOC, CNABS, CNKI:基体金属, 增强, 颗粒, 纤维, 树脂, 酚醛, 压制, 烧结, based metal, reinforce+, particle, fibre, resin, phenolic aldehyde, press+, sinter+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 109022869 A (东北大学) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 权利要求1-3, 7和9	1-13
A	CN 105689702 A (河南理工大学) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 全文	1-13
A	CN 105778406 A (华南理工大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文	1-13
A	WO 2016090755 A1 (FUDA ALLOY MATERIALS CO LTD) 2016年 6月 16日 (2016 - 06 - 16) 全文	1-13

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 9月 24日

国际检索报告邮寄日期

2019年 10月 8日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

彭敏

电话号码 86-010-62084744

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/081420

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109022869	A	2018年 12月 18日	无	
CN	105689702	A	2016年 6月 22日	CN	105689702 B 2018年 9月 21日
CN	105778406	A	2016年 7月 20日	CN	105778406 B 2018年 7月 10日
WO	2016090755	A1	2016年 6月 16日	CN	105728713 A 2016年 7月 6日
				JP	6100978 B1 2017年 3月 22日
				JP	2017509784 A 2017年 4月 6日